

LIGHT EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

Publication number: JP2002216956 (A)

Publication date: 2002-08-02

Inventor(s): OKADA HISASHI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** H05B33/10; C08K5/05; C08L101/00; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/10;
C08K5/00; C08L101/00; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/10; C08K5/05;
C08L101/00; H05B33/14

- **European:**

Application number: JP20010011826 20010119

Priority number(s): JP20010011826 20010119

Abstract of JP 2002216956 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element and its manufacturing method wherein it is driven by a low voltage and light emission of high luminance and a high efficiency is possible, and it is superior in durability, and wherein a homogeneous surface light emission is possible. **SOLUTION:** In the manufacturing method of the light emitting element wherein a pair of electrodes is possessed on a substrate and at least an organic compound layer of one layer is formed between the electrodes, at least the organic compound layer of one layer is coated by a solvent containing fluorine containing compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-216956

(P2002-216956A)

(43)公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51)Int.Cl.⁷

H 05 B 33/10
C 08 K 5/05
C 08 L 101/00
H 05 B 33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/10
C 08 K 5/05
C 08 L 101/00
H 05 B 33/14

テ-マコト*(参考)

3 K 0 0 7
4 J 0 0 2

B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2001-11826(P2001-11826)

(22)出願日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 CA06 EB00
FA01
4J002 CE001 CM001 CM021 CM051
EB076 EB106 EC036 ED076
EE036 EF036 EH036 EP016
ET006 EV286 GP00 GQ00

(54)【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 低電圧駆動で高輝度、高効率の発光が可能で、耐久性に優れ、均質面状発光可能な発光素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基板上に一対の電極を有し、且つ該電極間に少なくとも一層の有機化合物層を形成した発光素子の製造方法において、少なくとも一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含む溶剤で塗布することを特徴とする発光素子の製造方法、及びそれにより得られた発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に一对の電極を有し、且つ該電極間に少なくとも一層の有機化合物層を形成した発光素子の製造方法において、少なくとも一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含む溶剤で塗布することを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項2】 基板上に一对の電極を有し、且つ該電極間に少なくとも二層の有機化合物層を形成した発光素子の製造方法において、少なくとも一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含む溶剤で塗布し、他の一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含まない溶剤で塗布することを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項3】 該弗素含有化合物が、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素化カルボン酸、弗素置換アミド、弗素置換アルカン、弗素置換芳香族化合物または弗素化エーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の発光素子の製造方法。

【請求項4】 該弗素化アルコールが、下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【化1】



(式中、AはCF₃またはCHF₂(CF₂)_nを表し、nは1ないし5の整数を表す。)

【請求項5】 有機化合物層のうち少なくとも一層がポリマーであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項6】 該ポリマーが、π共役ポリマーであることを特徴とする請求項5記載の発光素子の製造方法。

【請求項7】 該ポリマーが、π共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物であることを特徴とする請求項5記載の発光素子の製造方法。

【請求項8】 該弗素含有化合物を溶剤として用いることによって形成する有機化合物層のうち少なくとも一層が少なくとも一種のイオン性化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項9】 該基板がプラスチック物質からなることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項10】 該基板が、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルボン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、からなる群から選ばれる高分子化合物からなることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかの製造方法により製造されたことを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるために、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている(アプライド フィジックス レターズ., 51巻, 913頁, 1987年)。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う発光素子作製は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から、塗布方式の素子作製が望ましい。

【0003】生産性に有利な塗布方式の発光素子作製で使用される発光素子材料としては、例えばパラフェニレンビニレンに代表されるπ共役系ポリマーが知られているが、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しいなどの問題があった。同じく、塗布方式を用いる発光素子として、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)中に低分子量蛍光性化合物を分散する素子(特開平4-212286号公報等)がある。この方式では蛍光性化合物種を任意に変更できるため、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、駆動電圧が高く、また長時間経時した後駆動した場合や連続駆動した場合に、輝度の低下が起きやすいなど耐久性面でも問題があった。また、従来の塗布方式はポリマー材料をトルエンなどの芳香族炭化水素類、メタノールなどのアルコール類、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどの塩素置換アルカンなどの溶媒に溶かして塗布する方法が用いられてきたが、これら従来の方法では、塗布性が不十分であり均質な面状が得られにくい、あるいはダークスポット(未発光部)の発生などの問題があった。また、従来用いられてきた塗布溶剤に対してプラスチック基板は耐溶剤性が悪く、ポリマー溶液を塗布した場合に基板表面が溶解して、基板から溶出したものが発光性能を低下させるなどの問題もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低電圧駆動で高輝度、高効率の発光が可能で、耐久性に優れ、均質面状発光可能な発光素子の製造法に関するものであり、特に、ポリマー基板でも発光可能な発光素子の製造法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は下記手段によって達成された。

50 (1) 基板上に一对の電極を有し、且つ該電極間に少

なくとも一層の有機化合物層を形成した発光素子の製造方法において、少なくとも一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含む溶剤で塗布することを特徴とする発光素子の製造方法。

(2) 基板上に一对の電極を有し、且つ該電極間に少なくとも二層の有機化合物層を形成した発光素子の製造方法において、少なくとも一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含む溶剤で塗布し、他の一層の該有機化合物層を弗素含有化合物を含まない溶剤で塗布することを特徴とする発光素子の製造方法。

(3) 該弗素含有化合物が、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素化カルボン酸、弗素置換アミド、弗素置換アルカン、弗素置換芳香族化合物または弗素化エーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする(1)又は(2)記載の発光素子の製造方法。

(4) 該弗素化アルコールが、下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【0006】

【化2】



【0007】(式中、AはCF₃またはCHF₂(CF₂)_nを表し、nは1ないし5の整数を表す。)

(5) 該有機化合物層のうち少なくとも一層がポリマーであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

(6) 該ポリマーが、π共役ポリマーであることを特徴とする(5)記載の発光素子の製造方法。

(7) 該ポリマーが、π共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物であることを特徴とする(5)記載の発光素子の製造方法。

(8) 該弗素含有化合物を溶剤として用いることによって形成する有機化合物層のうち少なくとも一層が少なくとも一種のイオン性化合物を含有することを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

(9) 該基板がプラスチック物質からなることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

(10) 該記基板が、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、からなる群から選ばれる高分子量化合物からなることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかの方法により製造された発光素子。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の特徴的な要件である塗布液調製用の溶剤には、弗素を含有する化合物が用いられる。本発明に用いられる弗素含有化合物の例としては、例えば弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素化カルボン酸、弗素置換アミド、弗素化アルカン、弗素置換芳香族化合物および弗素化エーテルなどを挙げることができる。弗素化アルコールとしては、例えば下記一般式(I)で表される化合物を挙げることができる。

10 【0009】

【化3】

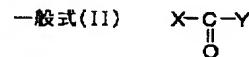


【0010】式中、AはCF₃またはCHF₂(CF₂)_nを表し、nは1ないし5の整数を表す。nとして好ましくは1～4であり、より好ましくは1～3であり、更に好ましくは1である。弗素化アルコールの具体例としては例えば下記化合物が挙げられる。

【0011】

【化4】

I-1 CF ₃ CH ₂ OH	I-2 CHF ₂ CF ₂ CH ₂ OH
I-3 CHF ₂ (CF ₂) ₂ CH ₂ OH	I-4 CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ OH
I-5 CHF ₂ (CF ₂) ₅ CH ₂ OH	



【0012】弗素置換ケトンおよびエステルとしては、例えば下記一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

【0013】

【化5】

【0014】式中、XおよびYはそれぞれ脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表す。但し、XおよびYの少なくとも一方は少なくとも一つの弗素原子で置換されている。XおよびYは置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、isoproピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2-ブチニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6

～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジ（4-メトキシフェニル）アミノ、N-フェニル-N-（1-ナフチル）アミノ、N-フェニル-N-（1-チエニル）アミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブロキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは

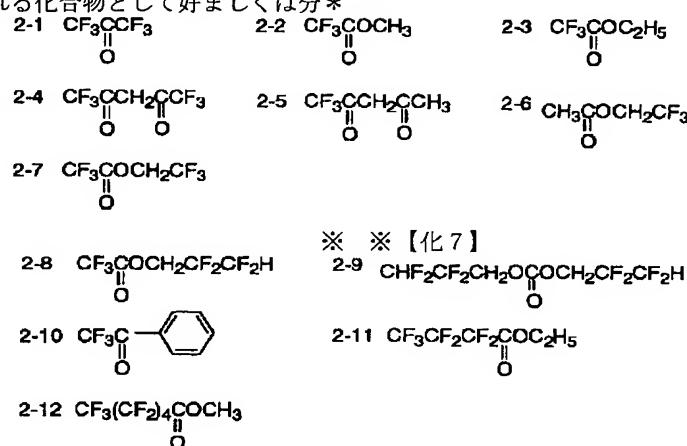
【0015】炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピラロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基

【0016】（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスル

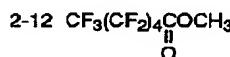
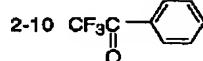
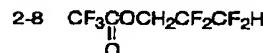
ファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トルルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、フリル、チエニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフエニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。40これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を連結してもよい。

【0017】X、Yの置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子

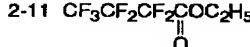
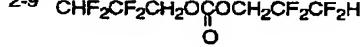
ン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基である。また、一般式(II)で表される化合物として好ましくは分*



【0020】



※ 【化7】

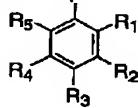


【0021】弗素置換芳香族化合物としては、例えば下記一般式(III)で表される化合物を挙げることができる。

【0022】

【化8】

一般式(III)



【0023】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 $R^1 \sim R^5$ で表される置換基としては、例えば一般式(II)におけるX、Yの置換基として挙げたものが適用できる。 $R^1 \sim R^5$ で表される置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基であり、より好

30

ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、弗素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、弗素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、シアノ基である。

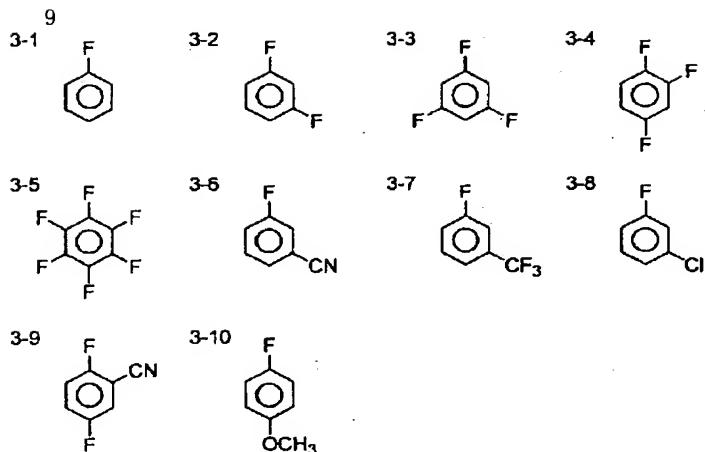
【0024】一般式(III)において $R^1 \sim R^5$ は、好ましくは水素原子、弗素原子、塩素原子またはシアノ基である。また、一般式(III)で表される化合物として好ましくは分子量400以下のものである。一般式(III)で表される化合物の具体例としては、例えば下記化合物が挙げられる。

【0025】

【化9】

40

10



【0026】弗素化アルカン及びエーテルは、少なくとも一つの弗素原子で置換された化合物であり、好ましくは炭素数1～8のアルカン及びエーテルである。弗素アルカン及びエーテルは直鎖状、分岐状または環状のいずれでも良い。また、該化合物は弗素原子の他に置換基を有してもよく、置換基としては例えば一般式(I I)におけるX、Yの置換基として挙げたものが適用できる。

弗素化アルカンおよびエーテルの置換基として好ましくはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、*

4-1 CCl_2F_2

4-2 CCl_3F

4-4 CHF_2CH_3

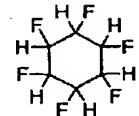
4-5 $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$

4-7 $\text{CF}_3\text{CHOC}_2\text{H}_5$
OH

4-8 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$

4-9 $\text{CHF}_2-\text{CClF}-\text{OCH}_3$

4-10



【0028】弗素化カルボン酸としては例えば下記一般式(I V)で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化11】

一般式(IV) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p\text{COOH}$

【0030】式中、pは1～6の整数を表し、好ましく※
(V-a) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_q\text{CONH}_2$

【0032】式中、q、rは1～6の整数を表し、好ましくは1～4、より好ましくは1～3、更に好ましくは1または2である。但し、本発明に用いられる弗素含有化合物は上記の化合物に限定されるものではなく、分子中に少なくとも一つの弗素原子を含む有機化合物であって、本発明の発光素子に用いる有機化合物に対して溶剤として機能しうる限り任意の化合物を用いることができる。本発明において、上記弗素含有化合物は単独で溶剤として用いてもよいが、他の溶剤を併用することにより混合溶剤として用いてもよい。そのような溶剤の例と

* アルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基であり、より好ましくは塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子、炭素数1～4のアルコキシ基である。また、該化合物の分子量は400以下であるのが好ましい。弗素化アルカンおよびエーテルの具体例としては、例えば下記化合物が挙げられる。

【0027】

【化10】

4-3 $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$

4-6 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$

※は1～4、より好ましくは1～3、更に好ましくは1または2である。弗素化カルボンアミドとしては例えば下記一般式(V-a)、弗素化スルホンアミドとしては例えば下記一般式(V-b)で表される化合物が挙げられる。

【0031】

【化12】

(V-b) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r\text{SO}_2\text{NH}_2$

しては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル化合物、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン置換アルカン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル化合物、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノールなどのアルコール化合物、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド化合物、アセトニトリルなどのニトリ

ル化合物が挙げられる。混合溶剤として用いるときの沸点含有化合物に対するその他の溶剤の比率(質量比)は5~95%が好ましく、20~80%がより好ましく、30~70%が最も好ましい。

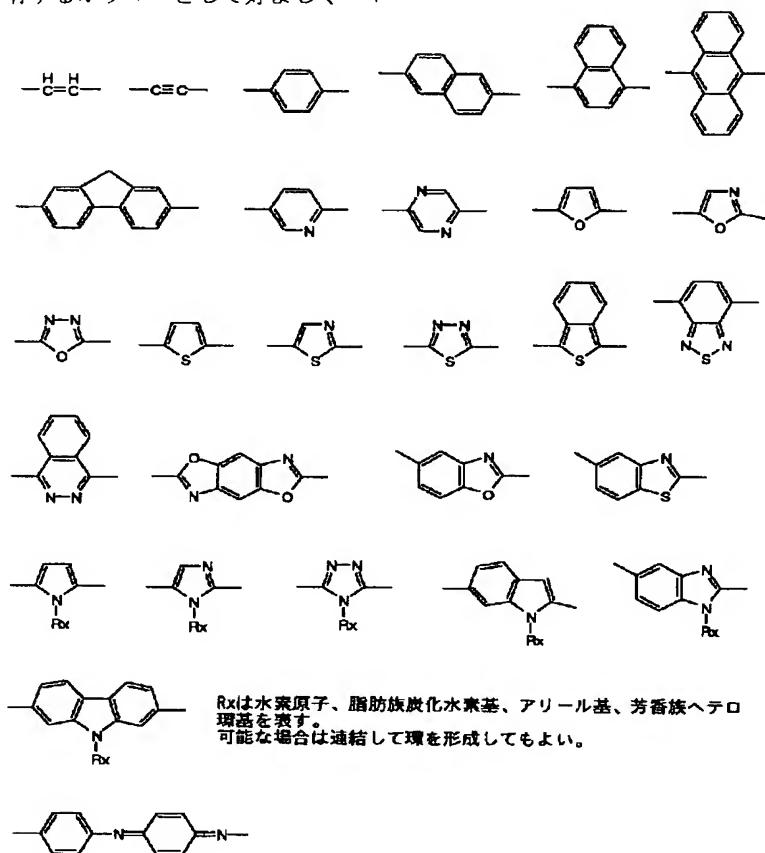
【0033】塗布方法としては、スプレー法、スピンドル法、キャスト法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。本発明の発光素子として好ましくはポリマー化合物を含有するものである。ポリマー化合物としては、電荷輸送機能を有するポリマー、発光機能を有するポリマー、それ自体は電荷輸送・発光機能を有しないバンダーポリマーのいずれでもよい。電荷輸送機能、発光機能を有するポリマーとして好ましく *

*は、π共役ポリマー化合物またはπ共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物を挙げられる。

【0034】π共役ポリマー化合物は、芳香族炭化水素、芳香族へテロ環、アルケニレン、アルキニレンの単独またはこれらの組合せからなる基であり、またイミン構造を介してこれらの基が連結してもよい。また、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体であってもよい。π共役ポリマー化合物を構成する部分構造の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0035】

【化13】



【0036】部分構造として、カルバゾール骨格、チオフェン骨格、オキサジアゾール骨格、トリアゾール骨格、フェニレン骨格、フェニレンビニレン骨格、又はフルオレン骨格を有するものが好ましい。π共役ポリマー化合物を構成する部分構造は置換基を有してもよく、例えば一般式(I-I)におけるX、Yの置換基として挙げたものが適用できる。置換基として好ましくは、脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、芳香族へテロ環基であり、更に好ましく

40 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、5または6員の芳香族へテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、シアノ基である。π共役ポリマーとして好ましくは、ポリ(p-フェニレン)類、ポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリピリジン類であり、より好ましくはポリ(p-フェニレン)類、ポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類である。以下に、本発明のπ共役ポリマーの例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

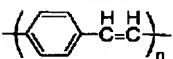
13

14

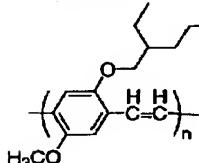
【0037】

MW=質量平均分子量(ポリスチレン換算)
* * 【化14】

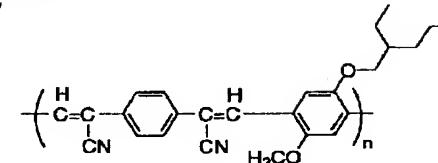
MW=10,800



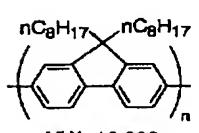
MW=32,000



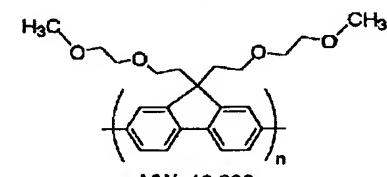
MW=28,000



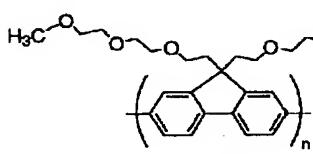
MW=19,400



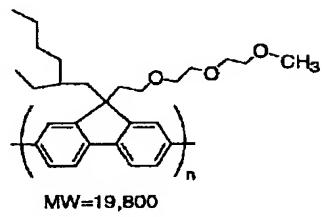
MW=16,000



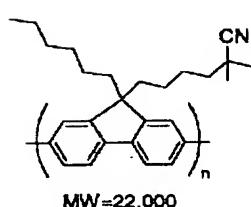
MW=10,800



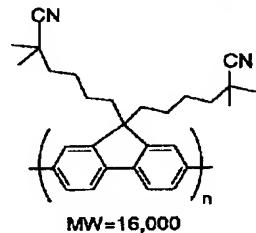
MW=20,100



MW=19,800



MW=22,000



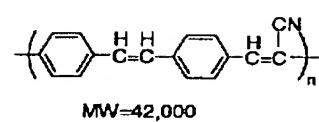
MW=16,000

【0038】

【化15】

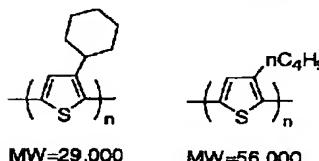
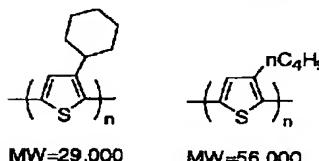
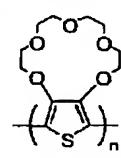
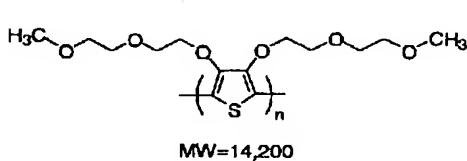
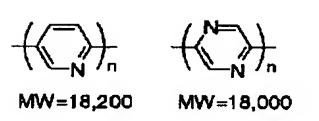
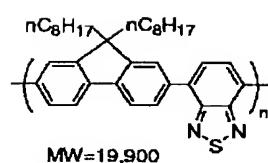
(9)

15



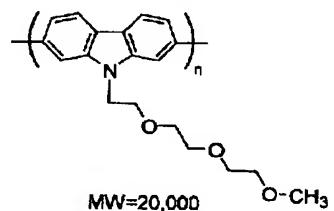
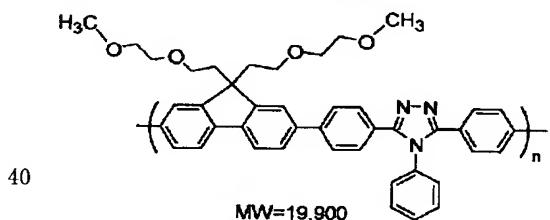
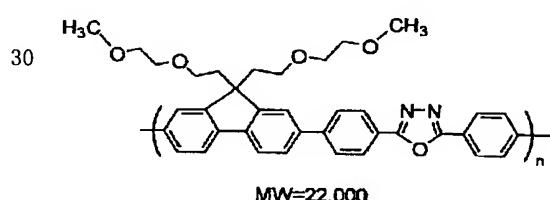
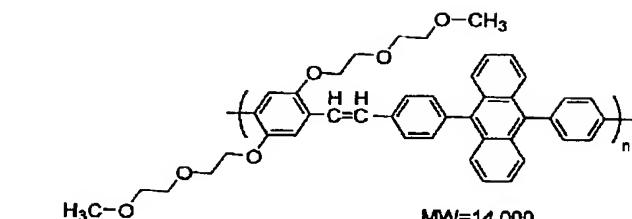
特開2002-216956

16

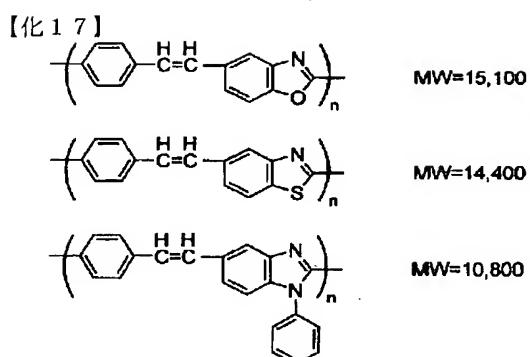


【0039】

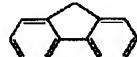
【化16】



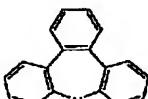
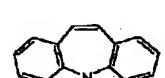
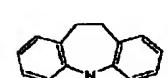
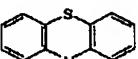
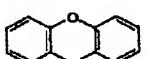
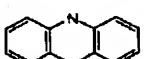
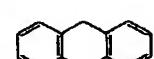
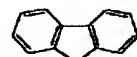
18



【0041】なお、上記のポリマーはその互変異性体であってもよく、またp型またはn型のドーピングがなされていてもよい。 π 共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物は、少なくとも一つの π 共役構造から成る電荷輸送部または／および発光部を持つ非共役ポリマーであり、電荷輸送部または／および発光部はポリマー主鎖または側鎖のいずれにあってもよい。電荷輸送部、発光部は、特に限定ではなく、例えば公知の低分子および高分子の正孔輸送材、電子輸送材、発光材を用いることができる。正孔輸送部の例としては、例えばカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン体、スチリルアントラセン、フルオレノ*



Rx₁～Rx₇はそれぞれ脂肪族炭化水素基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。
可能な場合は連結して環を形成してもよい。

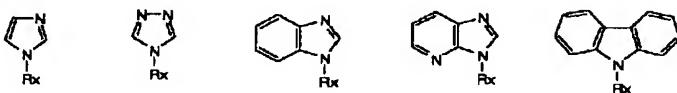
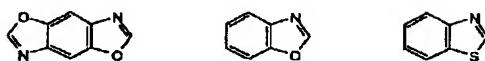
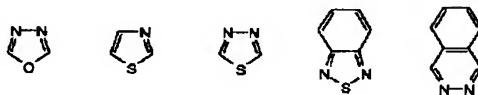
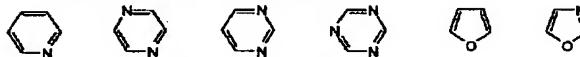


【0043】電子輸送部の例としては、例えば芳香族アゾール（例えばトリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリン、フタラジン、イミダゾピリジン、トリアジン、チアゾール、チアジアゾール、ベンズオキサジアゾール、ベンズチアジアゾール、ベンゾトリアゾールやそれらの誘導体など）、

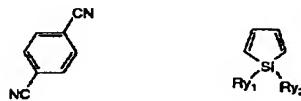
フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン体、8-キノリノールの金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属

19

錯体、有機シラン誘導体（例えばシロールおよびその誘導体など）やそれらの誘導体等が挙げられる。電子輸送部として好ましくは、芳香族アゾール類であり、より好ましくはトリアゾール、オキサジアゾール、ベンズイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、キノキサン、フタラジン、イミダゾピリジン、トリアジン、チアジアゾール、ベンズオキサジアゾール、ベンズチアジアゾール、ベンゾトリアゾールおよびそれらの誘導体で、



Rxは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。可能な場合は連結して環を形成してもよい。



Ry1, Ry2はそれぞれ脂肪族炭化水素基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。

【0045】発光部を構成する部分構造の具体例としては、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、芳香族多環縮環化合物、有機シラン誘導体、8-キノリノールの金属錯体や希土類錯体、遷移金属錯体に代表され

る各種金属錯体およびそれらの誘導体、等が挙げられる。π共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物の構成要素は、可能な場合には置換基を有してもよい。置換基としては、例えばπ共役ポリマーの置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。以下に、本発明のπ共役構造を部分構造に有する非共役ポリマー化合物の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

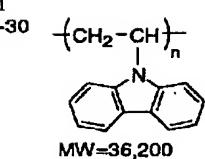
【化20】

(12)

特開2002-216956

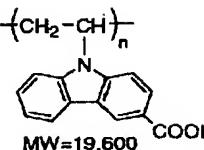
22

21



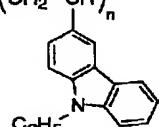
MW=36,200

P-31



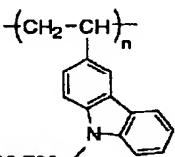
MW=19.600 COOH

P-3



MW=100,600

P-33

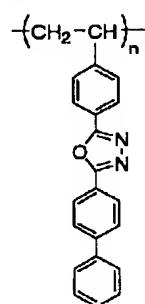


MW=29,700

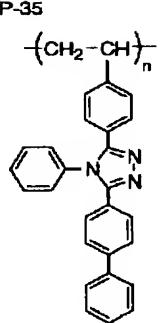
[0 0 4 7]

【化 21】

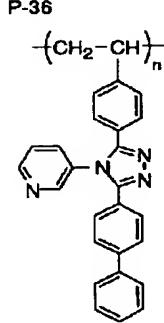
P-34



MW=10,800



MW=14,300



MW=18,600

20

* [0048]
〔化22〕

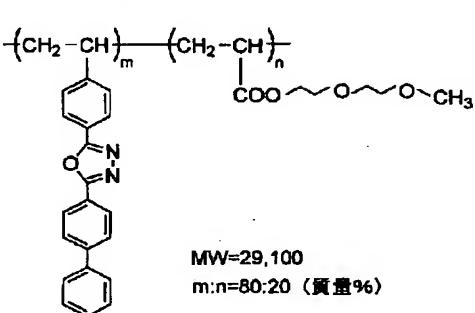
$$\text{CH}_3 - \overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{N} = \text{N} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2$$

MW=72 000

P-38

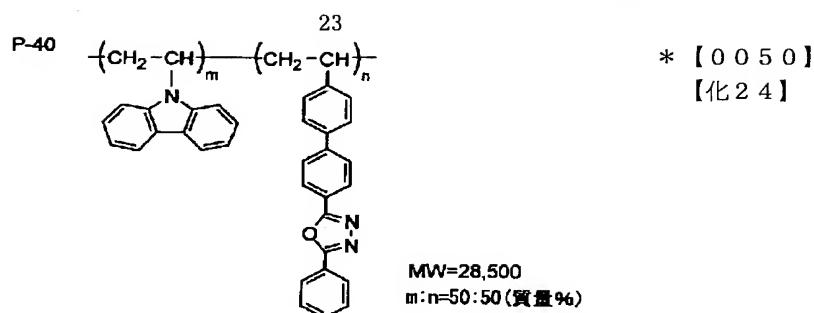
MW=43,400

P-39

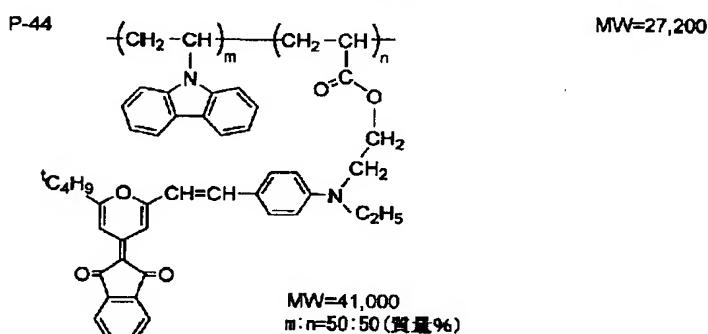
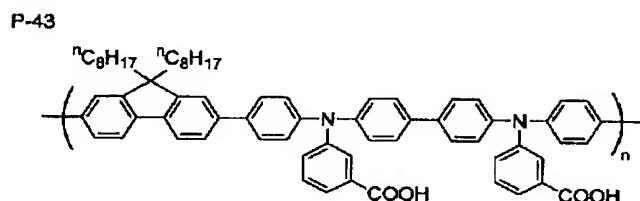
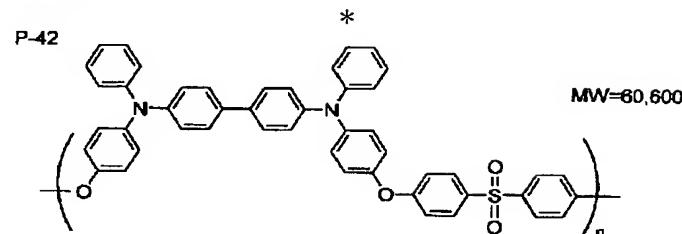
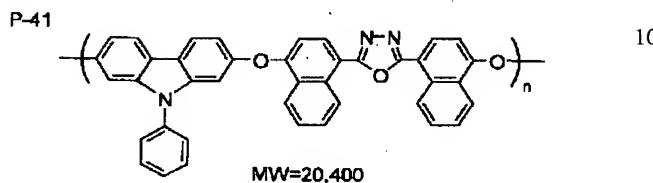


MW=29,100
m:n=80:20 (重量%)

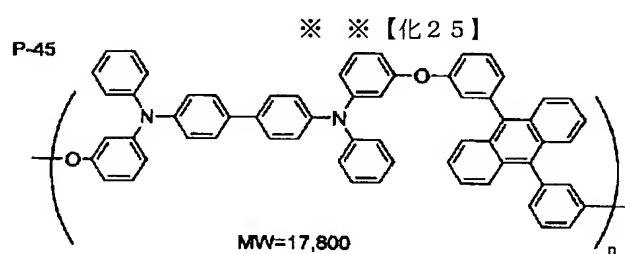
【0049】
【化23】



* 【0050】
【化24】



【0051】



【0052】なお、上記のポリマーはその互変異性体であってもよく、またp型またはn型のドーピングがなされていてもよい。部分構造として、カルバゾール骨格、アリールアミン骨格、オキサジアゾール骨格、トリアゾ

ール骨格を有するものが好ましく、カルバゾール骨格又はアリールアミン骨格を有するものがより好ましい。また、本発明の発光素子における有機化合物層には、上記の電荷輸送性や発光機能を持たないポリマーをバインダ

ーとして用いることもできる。バインダーとして用いるポリマーとしては電荷注入により安定なものであれば特に限定ではなく、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルなどが挙げられる。

【0053】本発明の弗素含有化合物を含む溶剤で塗布することによる効率、耐久性、発光面状などに及ぼす効果は、有機材料がイオン性の化合物の場合に顕著に現れ、特に発光材料がイオン性の場合に顕著である。イオン性の発光材料としては、例えばシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、スクワリリウム系色素、アズレンイウム系色素、アミニウム系色素、ジインモニウム系色素、金属錯体系、などが挙げられる。イオン性の発光材料として好ましくはシアニン系色素、ピリリウム系色素、金属錯体系色素であり、更に好ましくはシアニン系色素、ピリリウム系色素、有機金属錯体系色素であり、特に好ましくはシアニン系色素、ピリリウム系色素、Ru、Ir、Pt錯体系色素である。

【0054】本発明の発光素子は上記の有機材料の他、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。化合物を含有する発光素子について説明する。本発明の発光素子の有機層の形成方法は、前述の弗素含有化合物を含む溶剤で塗布する工程を有していれば、他の有機層を形成する方法を併用して用いてもよい。他の有機層を形成する方法としては、特に限定はないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法などの方法が用いられ、特性面、製造面でコーティング法が好ましい。

【0055】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm~1μmであり、更に好ましくは100nm~500nmである。

【0056】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アル

カリガラス、透明樹脂基板(プラスチック物質)などの基板上に層形成したものが用いられる。基板としてガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。透明樹脂基板としては、例えばポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリアセチルセルロースなどが挙げられ、これらは単独で基板を形成しても良いし、2種以上が混合または積層されて基板を形成してもよい。透明樹脂基板として好ましくはポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィンであり、更に好ましくはポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィンである。また樹脂基板の場合にもバリアコートを施したものが好ましく、バリアコート層としてはSiO₂、SiO_xN_yなどの無機酸化物や後述の保護層の材料として挙げたものが適用できる。発光素子のフレキシブル化などのニーズに対して、プラスチック物質を基板に用いることが望ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、通常0.2mm以上、好ましくは0.5mm以上2mm以下のものを用いる。なお、上記の樹脂基板を用いる場合、通常の塗布型素子の作製に用いられる溶媒(例えばクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチルなど)を用いると樹脂基板から可塑剤が溶出したり、また乾燥速度が速すぎるために均質な有機膜ができず、発光時の面状が悪化するなどの問題が発生する。これに対し、本発明の含フッ素化合物またはそれを混合した溶媒を用いると上記の問題が解決され、各種発光特性、面状に優れる素子が得られる。

【0057】陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0058】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる

ことができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物または酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム一カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウムーアルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事閾数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウムーアルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。例えば、アルミニウム／フッ化リチウム、アルミニウム／酸化リチウムの積層構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0059】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。また、一重項励起子から発光するものでも、三重項励起子から発光するもののいずれでも良い。発光材料としては例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノールの金属錯体や希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シランやそれらの誘導体、等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。発光層の形成方法は、特に限

定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンドコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法などの方法が用いられ、好ましくはコーティング法である。

【0060】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン系、ポルフィリン系、ポリシラン系、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シランやそれらの誘導体、等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、転写法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリート、ポリブチルメタクリート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0061】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、例えばトリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、縮合アゾール、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノ

ールの金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シランやそれらの誘導体、等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドル法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したもののが適用できる。

【0062】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法などが適用できる。

【0063】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0064】比較例1

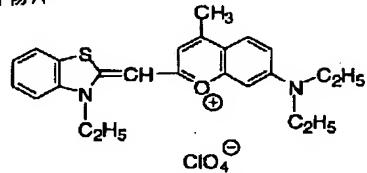
ガラス基板上にITOを200nmの厚さに製膜したも

のを透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗净後、ITO基板上に、ポリ（N-ビニルカルバゾール）40mg、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール12mgおよび1mgの化合物Aを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピンドル（膜厚約100nm）した。次いで有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が5mm×4mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着（ $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{ Pa}$ ）し、素子を作製した。発光特性は次の通り測定した。東陽テクニカ製ソースメジャユニット2400型を用いて、ITOを陽極、Mg:Agを陰極として直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザPMA-11を用いて測定した。また、作製した素子を60°C、20%RHの条件下に3時間放置後発光させた相対輝度（素子作製直後の輝度を100とした場合の経時後の輝度を相対値で表した値（駆動電圧15V））を評価した。また、発光時の面状を目視で観測した。結果を実施例1とともに表1に示す。

【0065】

【化26】

化合物A



特開平11-74078号記載の化合物

【0066】実施例1

比較例1と同様に前処理したITO基板上に、ポリ（N-ビニルカルバゾール）40mg、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール12mgおよび1mgの化合物Aを2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアルコール（例示化合物1-2）0.5mlと1,2-ジクロロエタン2.5mlの混合溶媒に溶解した溶液をスピンドル（膜厚約100nm）した後、有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が5mm×4mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着（ $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{ Pa}$ ）し、素子を作製した。評価は比較例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

表1

素子	発光極大波長 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	最大輝度 cd/m ² (電圧)	外部量子効率 %	初期の発光面状 (目視)	経時後の 相対輝度	経時後の発光面状 (目視)
比較例1	604	420(18V)	0.6	筋状むら有り	66	筋状むら有り グースボット多數発生
実施例1	604	1380(18V)	1.2	均質面状	92	ダーツボット僅かに発生

【0068】表1の結果より、本発明の方法により作製した素子では発光輝度、効率、耐久性に優れ、また発光面状も良好なことがわかる。

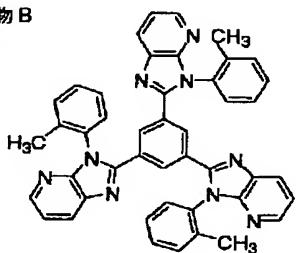
【0069】実施例2

ポリエチレンテレフタート上にSiO₂を200 nmの厚さにスパッタにより付設した後、パターニングしたマスクを設置し、ITOを200 nm（膜厚200 nm）スパッタ付設し、透明支持基板を作製した。この基板をアセトン、次いで2-プロパノールで迅速に洗浄した後、実施例1で調整した溶液を膜厚約60 nmとなるようにスピニコートした。次いでこの有機層の上に化合物B 20 mg、ポリビニルブチラール10 mgを2-プロパノール1.3 ml、1-ブタノール1.3 mlの混合溶媒に溶解した溶液を厚さ約40 nmとなるようにスピニコートした。次いで有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が5 mm×4 mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を250 nm共蒸着した後、銀300 nmを蒸着（10⁻³～10⁻⁴ Pa）し、素子を作製した。

【0070】

【化27】

化合物B



【0071】この素子について比較例1と同様に評価した結果、発光 $\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$ 、最高輝度3900 cd/m²、外部量子効率1.4%が得られ、ポリマー支持基板上でも高輝度、高効率発光が得られた。

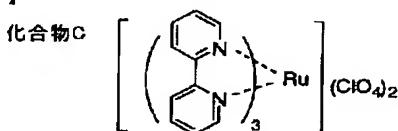
【0072】比較例2

J. Am. Chem. Soc. 2000年、122卷、7426頁。を参考に以下のとく素子を作製した。下記化合物C 40 mgをアセトニトリル1 mlに溶解した溶液を、洗浄したITO基板上にスピニコートし、約100 nmの有機薄膜を得た。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が4 mm×5 mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でアルミニウムを200 nm蒸着しし、素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャユニット2400型を用いて、直流定電圧を素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-

8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザPMA-11を用いて測定した。その結果、橙色発光が得られ、最高輝度は2000 cd/m²（駆動電圧4 V）であった。また、初期輝度1000 cd/m²で駆動させた場合の輝度半減寿命は約1分であった。また発光面状を目視で観測したところ、筋状のむらが観測された。

【0073】

【化28】



【0074】実施例3

比較例2における素子作製において溶媒として用いたアセトニトリルを例示化合物1-3 0.5 mlと1,2-ジクロロエタン0.5 mlの混合溶媒に溶解した溶液を調液し、洗浄したITO基板上にスピニコートし（1000 rpm, 20 sec）、乾燥した。有機層の膜厚は約100 nmであった。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が4 mm×5 mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でアルミニウムを200 nm蒸着し、素子を作成した。比較例1と同様に評価し、その結果、橙色発光が得られ、最高輝度は5700 cd/m²（駆動電圧4 V）であった。また、初期輝度1000 cd/m²で駆動させた場合の輝度半減寿命は約15分であった。また発光面状を目視で観測したところ、筋状のむらはなく、均質面状が観測された。比較例2と実施例3との比較により、ポリマーを用いない系においても、フッ素含有化合物を塗布溶剤に用いることにより、発光輝度、耐久性、発光面状の点で優れた素子が得られることがわかる。

【0075】比較例3。比較例1と同様に前処理したITO基板上に、ポリメチルメタクリート20 mg、TPD (N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン) 12 mg、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール12 mgおよび1 mgの化合物Aを1,2-ジクロロエタン3 mlに溶解した溶液を、膜厚が約100 nmとなるようにスピニコートした後、有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が5 mm×4 mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を250 nm共蒸着した後、銀300 nmを蒸着（10⁻³～10⁻⁴ Pa）

し、素子を作製した。比較例1と同様に評価した結果、発光極大波長は603nmで最大輝度は325cd/m²、外部量子効率は0.5%で、発光面状も筋状のむらが観測された。

【0076】実施例4、比較例3における素子作製において溶媒として用いた1,2-ジクロロエタンの代わりに例示化合物1-2 1mlと1,2-ジクロロエタン2mlの混合溶媒を用い、同様に素子を作製し、評価した。発光極大波長は603nmで最大輝度は1260cd/m²、外部量子効率は1.1%で、発光面状も均質であった。比較例3と実施例4との比較により、電荷輸

送能を持たない非共役ポリマーをバインダーに用いた素子においても含フッ素化合物を溶媒に用いる効果が確認された。

【0077】

【発明の効果】本発明により、通常輝度の低い塗布方式でも良好な発光特性が得られ、製造コスト面等で有利な素子作製が可能となる。また、高輝度、高効率の発光が可能で、耐久性に優れ、均質面状発光可能な発光素子の製造が可能となる。特に、ポリマー基板でも高輝度・高効率発光が可能であり、フレキシブル発光素子の提供が可能となる。